



TITLE:

# Synthetic Studies on Organotin Compounds( Abstract\_要旨 )

AUTHOR(S):

Kojima, Shinpei

---

CITATION:

Kojima, Shinpei. Synthetic Studies on Organotin Compounds. 京都大学, 1969, 工学博士

ISSUE DATE:

1969-01-23

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/213034>

RIGHT:

氏 名	児 嶋 真 平
	こ じま しん ぺい
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 241 号
学位授与の日付	昭 和 44 年 1 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	<b>Synthetic Studies on Organotin Compounds</b> (有機スズ化合物の合成的研究)

論文調査委員 (主 査)  
教 授 穴 戸 圭 一 教 授 野 崎 一 教 授 熊 田 誠

### 論 文 内 容 の 要 旨

この論文は有機スズ化合物の合成に関するもので、本論7章と緒論よりなりたっている。

緒論では従来の知見を要約し、本研究の目的、方向および内容の概要を記している。

第1章においては、有機スズと窒素とが直接結合した化合物の合成について述べている。従来、スズと窒素とが共有結合をもつて成り立つ有機アミノスズ化合物は非常に不安定で、合成単離は不可能であると想像せられていた。本研究はこの推定をくつがえし、有機アミノスズ化合物をはじめて合成し、スズと窒素との結合は熱的には、かなり安定なものであることを見出している。しかし活性水素を有する化合物とはきわめて速やかに反応する活性の大きい結合であることを明らかにしている。臭化第二級アミノマグネシウムあるいは第二級アミノリシウムとハロゲン化トリアルキルスズとを反応させ、反応混合物を加水分解せずに真空蒸留することにより純粋な第二級アミノトリアルキルスズを単離している。トリアルキルアミノスズは空気に接触すると直ちに加水分解してアミンを遊離し、さらに炭酸ガスを吸収してトリアルキルスズ炭酸塩に変化することを赤外線吸収スペクトルの測定結果より明らかにしている。

第2章においてはトリス(トリアルキルスズ)アミンをリシウムアミド、あるいはナトリウムアミドとトリアルキルスズとの反応により合成し、その構造を赤外線吸収スペクトルを用いて明らかにし、スズ—窒素結合は共有結合性の強い結合であることを示している。トリス(トリアルキルスズ)アミンも空気中で酸化ビストリアルキルスズを経て、トリアルキルスズ炭酸塩になり、この炭酸塩は真空中で加熱することにより容易に脱炭酸し、酸化ビストリアルキルスズが再生されることを示し、炭酸塩の生成、熱分解の過程を明らかにして、従来、酸化ビストリアルキルスズは空気中に放置すると水酸化トリアルキルスズになるといわれている旧説を訂正している。またトリメチルアミノスズ化合物の場合にのみ空気中では加水分解だけが起って炭酸ガスの吸収が起らないことを見出している。

第3章においては塩化ベンジルと金属スズとの直接反応によるベンジルスズ化合物の合成反応について詳細に検討している。この直接合成反応を電子供与性の異なる溶媒中でおこない、反応生成物を反応時間

と共に追跡した結果、すべての溶媒中で、まず二塩化ジベンジルすずが最初に生成し、溶媒の電子供与性が大であるほど二塩化ジベンジルすずから塩化トリベンジルすずへの変換反応が速く進行することを確認している。水中の反応において、二塩化ジベンジルすずの部分加水分解物である酸化ビス（塩化ジベンジルすず）が単離されたこと、およびこの酸化物は金属すずの存在下に塩化トリベンジルすずに変換することを示し、水中の反応においても、二塩化ジベンジルすずが最初に生成することを明らかにしている。この直接合成反応、および二塩化ジベンジルすずから塩化トリベンジルすずへの変換反応において、停止作用、促進作用のある化合物を検討した結果、電子吸引性の化合物が停止効果を持ち、電子供与性の化合物が促進効果を持つと分類できると述べている。

第4章において、第3章で得た結果を基礎にして、塩化アルキルと金属すずとの直接反応により塩化アルキルすずを合成する反応を検討した結果、有機窒素化合物とよう素化合物との混合物が非常に活性な触媒作用を持つことを見出している。すなわち塩化メチルをのぞいて、金属すずとは直接反応しないと考えられていた塩化アルキルが直接合成の出発原料として使用できることを示している。各種の有機窒素化合物を検討した結果、オニウム塩を生成しやすい化合物ほど触媒作用が顕著であること、さらにオニウム塩自身が触媒活性であることを見出している。アミンを触媒として添加する場合、アミンの量が少量である場合は二塩化ジアルキルすずが主生成物であり、アミンが大過剰に存在する場合には塩化トリアルキルすずが純粋に得られること、二塩化ジアルキルすずから塩化トリアルキルすずを生成する変換反応に塩化アルキルが金属すず、アミンと共に寄与していることを明らかにしている。臭化アルキルと金属すずとの直接合成反応は有機窒素化合物の存在下に速やかに進み、二臭化ジアルキルすずが収率よく生成することを示している。

第5章は、アルキル基二種、アラルキル基一種を持つ三置換有機すず化合物の合成に関する研究である。メチル、エチル、プロピル、ブチル基をもつさく酸アルキルジベンジルすずの殺菌作用、薬害についての試験に供するため、新化合物8個を含む多くの化合物を、従来の方法で合成している。またジアルキルすず重合体にハロゲン化アルキルを付加させる反応を検討し、よう化アルキルの場合はその付加反応が高収率で起こること、臭化アルキルでは付加反応とともに、アルキル基の不均斉化反応で、同種トリアルキル化体を生成すること、塩化アルキルでは不均斉化反応のみがわずかに起こること、アミンを添加すると塩化アルキルもまた付加反応が進むことを示している。付加反応および不均斉化反応を詳細に検討した結果は、第3章、第4章において見出された変換反応の反応機構の解明に大なる示唆を与えている。

第6章においては有機すず化合物の炭素・すず結合の切断反応、結合反応を解明する目的で、すず原子に隣接して不整炭素有する光学活性有機すず化合物をはじめて合成している。光学活性臭化1-メチル-2, 2-ジフェニルシクロプロピルとトリメチルスズリシウムとの反応で（1-メチル-2, 2-ジフェニルシクロプロピル）トリメチルスズを合成し、この合成反応が四中心反応の立体保持で進むことを明らかにしている。この光学活性有機すず化合物のすずと炭素との結合を塩酸またはよう素で切断した結果、それぞれ立体保持、ラセミ化反応が起きたことから反応はSEi、ラジカル反応でそれぞれ進行すると結論づけている。

第7章はよう化アルキルと金属すずとの直接合成反応で副生成する三よう化モノアルキルすずの生成と分解反応に関するものであり、よう化アルキルとよう化第一すずとから三よう化モノアルキルすずを生成

する反応速度、三よう化アルキルすずの分解速度を求め、三よう化モノメチルすずはモノエチルすず、モノプロピルすず、モノブチルすずと比較して分解速度が大で、生成速度が異常に大であることを示し、直接合成反応でよう化メチルの場合に多量の三よう化メチルすずが生成する原因を明らかにしている。また三よう化モノアルキルすずとよう化トリアルキルすずとの不均斎化反応により二よう化ジアルキルすずを生成する反応を行ない、直接合成反応ではこの不均斎化反応がほとんど進行しないことを明らかにしている。

## 論文審査の結果の要旨

有機アミノすず化合物は反応中間体として1923年に一度推定されたことがあっただけのものであって、非常に不安定で、純粋に単離することはできないと想像せられていた。1962年に発表された本論文の第1章はこの有機アミノすず化合物をはじめて合成、単離し、有機すずと窒素との結合が熱的には安定なものであり、活性水素を持つ化合物とは激しく反応する活性の大きい結合であることを示したものである。この報文は英国の二つの研究室における同様な論文と同時に発表され、以後アミノすず化合物に関する研究が爆発的に増加したが、これはその端緒となったものである。

第2章では有機アミノすず化合物の一つとしてトリス（トリアルキルすず）アミンを合成し、アミノすず化合物の活性水素との反応、空气中で分解生成するトリアルキルすず炭酸塩の生成過程、熱分解により脱炭酸が起ることなどを赤外線吸収スペクトルを用いて明らかにしている。

第3章では塩化ベンジルと金属すずとの直接合成反応における溶媒効果を検討し、二塩化ジベンジルすずから塩化トリベンジルすずへの変換反応が起る経過を明らかにし、その変換速度と溶媒の電子供与性との関係を論じている。

塩化アルキルと金属すずとの直接合成反応により塩化アルキルすず化合物を合成することは約1世紀以前より試みられてきたが、すべて不満足な結果を得て来たに過ぎなかった。第4章においては、この反応性の低い塩化アルキルと金属すずとの直接反応を検討し、有機窒素化合物とよう素化合物との混合系が極めて活性な触媒であることを見出し、その触媒活性化合物、反応経路を明らかにしている。

第5章においては異種アルキル基2種を有するハロゲン化トリアルキルすずとハロゲン化アルキルとの反応により合成し、その新しい合成法を提供している。この反応を詳細に検討して、前2章において述べた直接合成反応、特にその変換反応機構を解明するための多くの実験結果を得ている。

すず原子に隣接して不整炭素を有する光学活性化合物は炭素とすずとの結合の切断および、結合反応の機構を解明する上で非常に有用な化合物である。第6章においてはこの光学活性有機すず化合物をはじめて合成し、その合成反応、塩酸およびよう素による切断反応を各生成物の光学活性の有無より論じている。

第7章はハロゲン化アルキルとよう化第一すずとの反応を炭素・すず結合を直接に合成する反応としてとりあげて、三よう化アルキルすずの生成反応、分解反応を速度論的に検討し、よう化アルキルと金属すずとの直接合成反応における三よう化アルキルすずの生成、分解、他の生成物との反応を明らかにしている。

これを要するに本論文は有機すず化合物の分野において、多くの斬新な化合物を合成し、種々の興味ある合成反応および直接合成反応における化学的新事実を発見し、有機すず化合物の合成化学的分野において、独創性豊かな研究を展開している。ここに得られた成果は学術上はもちろん、工業上もその寄与するところは極めて大きい。よつて本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。